

③日本国特許庁  
特許公報

①特許出願公告  
昭52-36159

②Int.Cl.<sup>2</sup>  
C 08 G 63/62

識別記号 ③日本分類  
26(5) D 2  
26(5) D 201.13

庁内整理番号 ④公告 昭和52年(1977) 9 月 13 日  
7133-45  
7133-45

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

⑤ポリカーボネートの製造方法

⑥特 願 昭 47-124299

⑦出 願 昭 47(1972)12月13日

公 開 昭 49-82796

⑧昭 49(1974)8月9日

⑨発 明 者 山名広亮

名古屋市千種区東山元町4の15  
の8

同 国井忠

四日市市日永3の1の51

同 古沢友宣

四日市市西日野町85

⑩出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2の5の2

⑪特許請求の範囲

1 ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとをエステル交換反応させる方法に於いて、後重縮合工程を噴合型2軸押出機を使用し単位ピッチ20  
当たりの見掛けの空間速度 $U/V_p$ が0.6  
 $\text{min}^{-1}$ 以上であり且つ次式で定義される表面更新効果 $J$ が40~60000 $\text{cm}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ の範囲  
内となる条件下に行なうことを特徴とするポリカ  
ーボネートの製造方法

$$J = \frac{N^2 A_s}{n(U + 0.18 NV_p)}$$

但し  $J$  : 表面更新効果

$N$  : スクリュー回転数

$A_s$  : 反応部のスクリー表面積

$n$  : 反応部のスクリー総ピッチ数

$U$  : 原料供給量

$V_p$  : 反応部のスクリー1ピッチ当  
たりの全有効体積

発明の詳細な説明

本発明はエステル交換法によりビスフェノールAとジフェニルカーボネートとより得られるポリカーボネート(以下単にポリカーボネートと称す)5  
を製造する方法に関する。

ポリカーボネートの製造法の1つであるエステル交換法とは、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとの溶融状態におけるエステル交換反応によつて、フェノールを脱離してポリカーボネート10  
を合成する反応であり、溶融法とも呼ばれている。

この方法においては、反応混合物から副生フェノールを迅速且つ完全に除去することが必要であり、それが重合体の収率、分子量のみならず重合体の品質に極めて大きな影響を及ぼす因子となつており、それ故通常は攪拌と真空系とが適用されて15  
いる。

ここにおける攪拌には、反応液の均一な混合はもとより減圧下の気相に接する反応液表面を更新する効果が要求されるのであるが、反応後半のいわゆる後重縮合工程においては反応系の温度が高く、副生フェノール除去の迅速性がより多く要求される一方、反応液が極めて高粘稠となつてくるため、要求される効果を有する攪拌を行なうには25  
特殊な手段、方法が必要である。

そのような理由から、攪拌翼の形状に特徴を有する槽型反応器、遠心薄膜蒸発器又はスクリー蒸発器を使用する方法等が提案されているが、そのいずれもが満足しうる効果を上げるに至つてい30  
ない。

本発明者らは、エステル交換反応の後半の後縮合反応を、スクリー蒸発器を用いて行なう方法について鋭意研究の結果、優れた品質の重合体を得る方法として確立することに成功した。

35 本発明に云うスクリー蒸発器とは、噴合型(セルフクリーニング型)の2軸押出機であり、原料が一端から入り、軸方向に移動して他端から

3

4

排出される構造を有し、且つ上部に系を真空にすると共にガス状生成物を除去する為の吸引口を有するものである。その一例を示せば第1~3図の如くである。第1図は装置全体の概要側断面図、第2図は第1図の反応部の平断面図、第3図は第2図のA-A断面図である。図中1は反応部、2は圧縮部、3は原料入口、4は生成物出口、5は吸引口、6は反応部スクリーン、7は圧縮部スクリーンを各々示す。原料である前重縮合工程からのプレポリマーは、3から供給されスクリーンの回転により前進し、反応部及び圧縮部を順次通つて4から排出される。反応により生成した副生フェノールは、5より吸引排出される。

なお圧縮部は後重縮合反応の終わった製品ポリカーボネートを押出す為に適宜設けられるものである。

反応部に於いては、供給された粘質なプレポリマーは、反応部の空間を満たすのではなくスクリーン表面に一定の厚さで付着して前進する形を取り、しかもスクリーンの1回転毎に液の表面は更新される。

前記した如く後重縮合反応に於いては、特に副生フェノールの迅速な除去が必要であり、それ故単位反応液量あたりに与えられる露出表面積の大きさが問題となるが、ここにその程度を示す尺度として表面更新効果というものを導入するならば、このような聯合型のスクリーン蒸発器を用いた場合それは次の如く定義される。

$$J = \frac{N A_s}{H} \quad (1)$$

但し J : 表面更新効果  $\text{cm}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$   
 N : スクリーン回転数  $1/\text{min}$   
 $A_s$  : 反応部のスクリーン表面積  $\text{cm}^2$   
 H : 反応部の充填量  $\text{cm}^3$

そして本発明者らは新しく定義された表面更新効果として必要とされる値を決定する事が、反応器の大きさ等に関係なく優れた品質の重合体を安定に得る事につながるであろうと考えた。

然し乍ら前記のスクリーン蒸発器の場合は反応部に於ける反応液の充填率がスクリーンの回転数、原料供給量等の条件によつて異なるが、現在までそれを把握する事はなされておらず、従つて式(1)

のH、即ち反応部の充填量を把握する事ができなかった。それ故表面更新効果という考え方も実際には生かすことはできないわけであり、ここにスクリーン蒸発器を用いる方法が現在まで確立されなかつた所以があることを見出した。

これに対し本発明者らは鋭意研究の結果スクリーン蒸発器に於ける反応部の充填率を把握する式を確立する事に成功し、それにより前記の表面更新効果の考え方を生かして、常に優れた品質の重合体を得ることに成功した。

即ち本発明者らの研究によれば、充填率は原料供給量の小さい所を除いては次式で表し得ることが明らかとなつた。

$$D_f = \frac{U}{N \cdot V_p} + 0.18 \quad (2)$$

但し  $D_f$  : 充填率  
 N : スクリーン回転数  $1/\text{min}$   
 U : 原料供給量  $\text{cm}^3/\text{min}$   
 $V_p$  : スクリーン1ピッチ当たりの有効体積  $\text{cm}^3$   
 (ここにいう有効体積とはスクリーン1回転により輸送に關与できる全有効体積である。)

第4図はこの式(2)と実験値との関係を示す図であり、実験値は  $1/N$  をパラメーターとし  $U/V_p$  を変数とした式(2)を示し、○印及び□印は各々後記する実施例1及び2で使用した装置での実験値を示している。これにより式(2)が実験値と極めて良く一致することが分る。この一致関係は単位ピッチ当たりの見掛けの空間速度即ち  $U/V_p$  が  $0.6 \text{ min}^{-1}$  以下となると成立し難くなるが、本発明者らの研究によれば  $U/V_p$  が  $0.6 \text{ min}^{-1}$  以下となる様な条件は装置の大きさに対して極端に小さな流量をとることになつて装置効果が悪くなる条件であり、実質的にこの条件下で反応を行なうことは無意味である。

新しくして充填率を求める式が確立されたが、前記した反応部の充填量Hと充填率  $D_f$  との間には

$$H = n D_f V_p \quad (3)$$

(但し n : 反応部のスクリーン総ピッチ数)

5

なる関係があるから、従つて式(1)は次式の如くに書き直すことができる。

$$J = \frac{N^2 A_g}{n(U + 0.18 NV_p)} \quad \text{.....(4)}$$

この式が確立されたことにより、種々の条件に於ける表面更新効果を求める事が可能になつたが、本発明者はこれを基にして更に研究した結果、優れた品質の重合体を得るには、表面更新効果として40～60000  $\text{cm}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ の範囲である事が必要であり、この範囲以下では、重合体の品質、特に衝撃強度が低下し、逆にこの範囲以上では、副生フェノールの脱離よりもポリカーボネートの生成反応が律速となるので、無意味となる事を見出しここにスクリーン蒸発器を後重縮合工程の反応器として用いる方法を確立した。

即ち本発明はビスフェノールAとジフェニルカーボネートとをエステル交換反応させる方法に於いて、その後重縮合工程を、噛合型2軸押出機を使用し、単位ピッチ当たりの見掛けの空間速度  $U/V_p$  が  $0.6 \text{ min}^{-1}$  以上であり、且つ式(4)で定義する表面更新効果が40～60000  $\text{cm}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$  である条件下で行なうことを特徴とするポリカーボネートの製造方法である。

本発明に於いて後重縮合工程に供給されるポリカーボネート・プレポリマーは、例えば、次のようにして製造される。触媒を含有するジフェニルカーボネートとビスフェノールAとの熔融混合物を、100mmHg以上の減圧下におよそ160～210℃の温度で反応せしめ、次いで100mmHg以下、最終的にはおよそ1mmHgの減圧下に、およそ210～250℃の温度で反応せしめる。次いで当該反応液を240～260℃に保つて、1mmHg以下の超減圧下で5分間以内処理する。新しく得られるプレポリマーは分子量5000～12000のものである。

本発明で用いられる反応器は、前記した如き噛合型2軸押出機である。反応器内では反応物の表面がスクリーンの1回転毎に1回更新される事が必要であり、従つてスクリーン表面の反応物の接触するすべての面が、スクリーンの1回転毎に1回転の面との間隔が5mm以下、好ましくは0.05～3.0mmとなる位置を通過する構造を有すること

6

が好ましい。

後重縮合工程の温度は230～330℃、好ましくは250～320℃の範囲で選択され、圧力は1mmHg以下、好ましくは0.1～0.6mmHgの範囲で選択される。

前記した如く反応器は反応部の後に圧縮部を設けたものを用いれば、反応生成物である熔融物をそのままノズルからストランドとして押出し、切断してペレットとして製品を入手することができ

る。本発明によれば常に優れた品質の生成物を安定に得ることができ、しかも例えば反応器の大きさ等が変わつた場合でも容易にそれに対応する好適条件を設定することができ、工業的に極めて大きな効果が得られる。即ち本発明はエステル交換反応によるポリカーボネート製造の後重縮合工程を、スクリーン蒸発器を用いて行なう方法を初めて工業的方法として確立したものである。

次に本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

ビスフェノールA 16重量部、ジフェニルカーボネート 15重量部及びビスフェノールAのシナトリウム塩 0.00003重量部を攪拌器付槽型反応器に仕込み、反応温度を180℃から250℃まで、真空度を80mmHgから2mmHgまで徐々に上昇せしめつつ、4時間に亘つてエステル交換反応を行なわせしめて、分子量9300(0.5%塩化メチレン溶液として25℃での相対粘度1.128)のポリカーボネート・プレポリマーを得た。

このポリカーボネート・プレポリマーを第1～3図の如き形状で且つ反応部のスクリーン1ピッチ当たりの全有効体積294  $\text{cm}^3$ 、反応部の長さ150cm、反応部のスクリーン総ピッチ数50、反応部のスクリーン表面積272  $\text{m}^2$ 、スクリーンの間隔0.1mmの噛合型2軸スクリーン蒸発器に連続的に供給し、後重縮合反応を行なわしめた。その際の原料供給量は417  $\text{cm}^3/\text{min}$ 、スクリーン回転数は30/min、反応部の温度は260～350℃、真空度は0.6mmHgであつた。この条件下では表面更新効果は244  $\text{cm}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ となる。

この結果分子量26500の製品ポリカーボネ

7

ートを得た。この製品のアイゾット衝撃強度（ $\frac{1}{2}$  インチノッチ付、以下同じ）は17.0

$\text{ft} \cdot \text{lb} / \text{in}$ であり、構造粘性指数である圧力依存係数は1.31であつた。

#### 比較例 1

スクリュー回転数を5/min、原料供給量を250  $\text{cm}^3 / \text{min}$ とした他は実施例1と全く同じくして後重縮合反応を行なわしめた。この場合の表面更新効果は28  $\text{cm}^3 / \text{cm} \cdot \text{min}$ となる。

この結果得られた製品ポリカーボネートは分子

量26600、アイゾット衝撃強度15.6

$\text{ft} \cdot \text{lb} / \text{in}$ 、圧力依存係数1.53であつた。

#### 実施例 2

実施例1と実質的に同じ方法、条件で得た分子

量9600のポリカーボネート・ブレポリマーを

第1~3図の如き形状で且つ反応部のスクリュー

1ピッチ当たりの全有効体積2650  $\text{cm}^3$ 、反応部

の長さ500  $\text{cm}$ 、反応部のスクリュー総ピッチ数

100、反応部のスクリュー表面積25.2  $\text{m}^2$ 、ス

クリューの間隙0.7  $\text{mm}$ の噛合型2軸スクリュー

20 発器に連続的に供給し、後縮合反応を行なわしめ

た。その際の原料供給量は4170  $\text{cm}^3 / \text{min}$ 、ス

クリュー回転数は30/min、反応部の温度は

8

260~250℃、真空度は0.6  $\text{mm Hg}$ であつた。

この条件下では表面更新効果は121

$\text{cm}^3 / \text{cm} \cdot \text{min}$ となる。

この結果得られた製品ポリカーボネートは分子

5 量27300、アイゾット衝撃強度17.0

$\text{ft} \cdot \text{lb} / \text{in}$ 、圧力依存係数は1.28であつた。

#### 比較例 2

スクリュー回転数を10/min、原料供給量を

2500  $\text{cm}^3 / \text{min}$ とした他は実施例2と全くして

後重縮合反応を行なわしめた。この場合の表面更

新効果は35  $\text{cm}^3 / \text{cm} \cdot \text{min}$ となる。

この結果得られた製品ポリカーボネートは分子

量27100、アイゾット衝撃強度15.8

$\text{ft} \cdot \text{lb} / \text{in}$ 、圧力依存係数1.56であつた。

#### 図面の簡単な説明

第1~3図は各々本発明で使用する反応器の一

例の概要側断面図、平断面図及び第2図のA-A

断面図であり、图中1は反応部、2は圧縮部、3

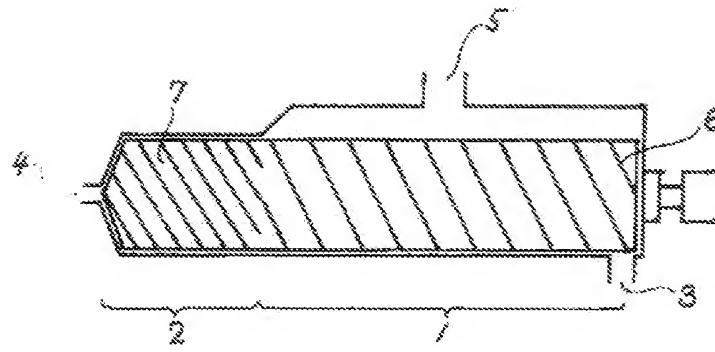
は原料入口、4は生成物出口、5は吸引口、6は

反応部スクリュー、7は圧縮部スクリューを各々

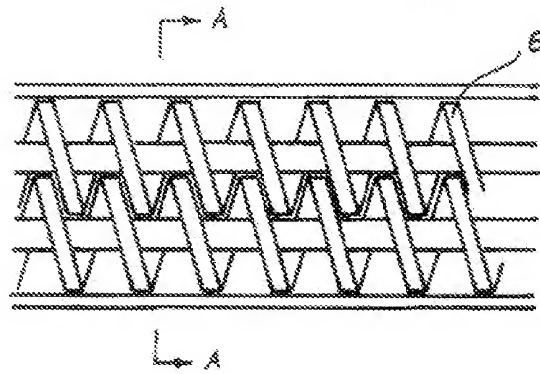
20 示す。第4図は反応部の充填率を求める近似式と

実測値との比較を示すグラフである。

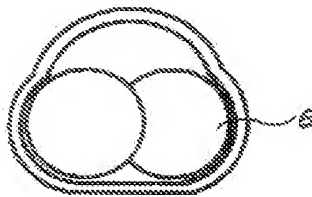
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第4図

